

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-057626

(43)Date of publication of application : 12.03.1988

---

(51)Int.Cl.

C08G 18/69

---

(21)Application number : 61-201481

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1986

(72)Inventor : OKAMOTO KOHEI  
MISUMI AKIHIRO

---

### (54) LIQUID POLYMER COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title composition which can be molded and cured into a desired shape and can give an elastic cured object excellent in thermal aging resistance, by mixing a specified hydrogenated liquid polyisoprene with a polyisocyanate compound.

**CONSTITUTION:** A liquid polyisoprene (a) of a number-average MW of 200W20,000, having 0.1W10meq/g of hydroxyl groups on molecular ends, is reacted by contact with H<sub>2</sub> gas (b) at 20W300° C and an H<sub>2</sub> pressure of 0W200kg/ cm<sup>2</sup>G for 0.1W20hr in the presence of a catalyst comprising Ni, Pd, Co, Pt, Rh or the like in a solvent such as an aliphatic or aromatic hydrocarbon to obtain a hydrogenated liquid polyisoprene (A) having hydroxyl groups on molecular ends and having a number average MW of 200W20,000 and a degree of hydrogenation of 50W100%. 100pts.wt. component A is mixed with 1W1,000pts.wt. polyisocyanate compound (B) having at least two isocyanate groups in the molecule (e.g., tolylene diisocyanate) and, optionally, 1W1,500pts.wt. toughening agent such as a polyol compound or a polyamine compound, etc. (C), and the obtained mixture is agitated at 0W200° C for 1minW20hr.

## LIQUID POLYMER COMPOSITION

**Publication number:** JP63057626 (A)

**Publication date:** 1988-03-12

**Inventor(s):** OKAMOTO KOHEI; MISUMI AKIHIRO

**Applicant(s):** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO

**Classification:**


- **international:** **C08G18/69; C08G18/00;** (IPC1-7): C08G18/69

- **European:**

**Application number:** JP19860201481 19860829

**Priority number(s):** JP19860201481 19860829

**Also published as:**

 JP7005704 (B)

### Abstract of JP 63057626 (A)

**PURPOSE:** To obtain the title composition which can be molded and cured into a desired shape and can give an elastic cured object excellent in thermal aging resistance, by mixing a specified hydrogenated liquid polyisoprene with a polyisocyanate compound. **CONSTITUTION:** A liquid polyisoprene (a) of a number-average MW of 200-20,000, having 0.1-10meq/g of hydroxyl groups on molecular ends, is reacted by contact with H<sub>2</sub> gas (b) at 20-300 deg.C and an H<sub>2</sub> pressure of 0-200kg/ cm<sup>2</sup>; G for 0.1-20hr in the presence of a catalyst comprising Ni, Pd, Co, Pt, Rh or the like in a solvent such as an aliphatic or aromatic hydrocarbon to obtain a hydrogenated liquid polyisoprene (A) having hydroxyl groups on molecular ends and having a number average MW of 200-20,000 and a degree of hydrogenation of 50-100%. 100pts.wt. component A is mixed with 1-1,000pts.wt.; polyisocyanate compound (B) having at least two isocyanate groups in the molecule (e.g., tolylene diisocyanate) and, optionally, 1-1,500pts.wt. toughening agent such as a polyol compound or a polyamine compound, etc. (C), and the obtained mixture is agitated at 0-200 deg.C for 1min-20hr.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57626

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 18/69識別記号  
NFC庁内整理番号  
7311-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液状重合体組成物

⑯ 特 願 昭61-201481

⑰ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑱ 発 明 者	岡 本 光 平	山口県徳山市若草町6の37番地
⑲ 発 明 者	三 角 明 裕	山口県徳山市若草町6の37番地
⑳ 出 願 人	出光石油化学株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人	弁理士 久保田 藤郎	外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液状重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物およびポリイソシアネート化合物からなる液状重合体組成物。

(2) 液状ポリイソプレンの水素化物の水素化率が50%以上である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は液状重合体組成物に関し、詳しくは耐熱老化性の改良された弾性硬化体を与える液状重合体組成物に関する。

[従来の技術および発明が解決しようとする問題点]

従来から弾性硬化体等を得るための液状重合体組成物として、分子鎖末端または分子鎖内部に水

酸基を有する液状ポリブタジエンとポリイソシアネート化合物との組成物が知られている。この組成物から得られる硬化体はすぐれた電気特性等を有するものであるが、耐熱性や耐候性に劣るものであった。この硬化体に耐熱性や耐候性を付与するために、前記液状ポリブタジエンの水素化物とポリイソシアネートからなる組成物を用いて硬化体を得ることが知られている。しかしながら、該組成物における液状ポリブタジエンの水素化物は、その前駆体(原料)であるポリブタジエンが、1,4-付加型骨格を多く有するものであるときは、得られる組成物が固体状となって液状組成物の特性を喪失することとなり、1,2-付加型骨格を多く有するものであるときは、その製造方法に起因してポリブタジエン1分子あたりの平均水酸基数が2未満となり、この組成物により得られる硬化体は耐熱老化性に著しく劣るものとなるという問題があった。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記した液状重合体組成物の従

来の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた。その結果、意外なことに上記した液状ポリブタジエンやその水素化物に代えて特定の液状ポリイソプレンの水素化物を用いることにより、耐熱老化性にすぐれた弾性硬化体を与える組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物およびポリイソシアネート化合物からなる液状重合体組成物を提供するものである。

本発明において使用する水素化物とは、下記の如き、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンを水素化処理して得られるものである。

分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンとしては、その水酸基の含有量は通常0.1～10meq/g、好ましくは0.3～5 meq/gであり、数平均分子量は200～20000、好ましくは500～10000の液状ポリイソプレンが用いられる。この水酸基含有の液状ポリイソプレンは、例えばイソプロピルアルコールなどのアルコールを反応媒体

ものが好ましい。この水素化率が50%未満であると、満足な耐熱老化性が得られないおそれがある。

なお、上記水素化率とは次式により定義される。

水素化率(%) = (1 - 水素化物1分子当りの二重結合数 / 液状ポリイソプレン1分子当りの二重結合数) × 100

次に、ポリイソシアネート化合物とは、1分子中に2個もしくはそれ以上のイソシアネート基を有する有機化合物であって、前記液状イソプレンの水酸基に対する反応性イソシアネート基を有するものである。ポリイソシアネート化合物の例としては、通常の芳香族、脂肪族および脂環族のものを挙げることができ、例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、液状変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネー

として、イソプレンを過酸化水素の存在下、通常は温度70～200℃、圧力2～50kg/cm<sup>2</sup>、時間0.3～30時間で加熱反応させることにより製造することができる。

上記の如き液状ポリイソプレンを水素化処理する方法としては特に制限はなく、通常の方法で行なうことができる。具体的にはたとえば脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などの溶媒中、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム等からなる触媒の存在下に水素ガスと接触させることにより行なうことができる。この際の反応条件としては、通常温度20～300℃、好ましくは70～200℃、水素圧0～200kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは10～100kg/cm<sup>2</sup>G、反応時間0.1～20時間、好ましくは0.5～10時間である。

このようにして、本発明に用いる分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物が得られる。この水素化物は数平均分子量が200～20000、好ましくは500～10000のものであり、またその水素化率が50～100%、特に70%以上の

ト、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、ポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネート付加反応物などがあり、とりわけMDI、液状変性ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が好ましい。

前記した分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物と上記ポリイソシアネート化合物との配合割合は、液状重合体組成物の使用目的等により異なるが、通常は水素化物100重量部に対してポリイソシアネート化合物を1～1000重量部、好ましくは2～500重量部の割合で配合すべきである。ポリイソシアネート化合物が1重量部未満であると本発明の組成物から満足な硬化体を得られないおそれがあり、1000重量部を超えると硬化に長時間を要することになるので適当でない。

本発明の組成物は上記二成分を必須成分とするものであるが、所望により上記成分の他に種々の

添加剤を加えることができる。たとえば、強化剤としてポリオール化合物やポリアミン化合物を加えることができ、その他種々の添加剤を加えることができる。

所望により加えるポリオール化合物としては、1級ポリオール、2級ポリオール、3級ポリオールのいずれを用いてもよい。具体的には例えば1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、グリセリン、N,N-ビス-2-ヒドロキシプロピルアニリン、N,N'-ビスヒドロキシソプロピル-2-メチルピペラジン、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの少なくとも1個の二級炭素に結合した水酸基を含有する低分子量ポリオールが挙げられる。

さらに、ポリオールとして二級炭素に結合した

水酸基を含有しないエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどを用いることもできる。ポリオールとしては通常ジオールが用いられるが、トリオール、テトラオールを用いてもよく、その分子量は50~500の範囲のものである。

また、ポリアミン化合物としてはジアミン、トリアミン、テトラアミンのいずれでもよい。さらに、1級ポリアミン、2級ポリアミン、3級ポリアミンのいずれを用いることもできる。ポリアミン化合物としては例えば、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン；3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環族アミン；4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン；2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール等のテトラミンなどを挙げることができる。

これらポリオール化合物やポリアミン化合物を

配合する場合、その配合割合については特に制限はないが、通常は前記したポリイソブレンの水素化物100重量部に対してポリオール化合物またはポリアミン化合物を1~1500重量部、好ましくは5~1000重量部配合する。

所望により加える他の添加物としては例えばマイカ、グラファイト、ヒル石、炭酸カルシウム、スレート粉末などの充填剤があげられる。

さらに、粘度調整剤としてジオクチルフタレートなどの可塑剤を加えたり、アロマ系、ナフテン系、パラフィン系オイル等の軟化剤を加えたり、粘着力、接着力の調整のためにアルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ロジン、水添ロジン、クマロン樹脂、脂肪族および芳香族石油樹脂等の粘着付与樹脂を加えることもできる。また、ジブチルスズジラウレート、第1スズオクトエート、ポリエチレンジアミン等の硬化促進剤を加えることもできる。さらに、耐候性向上のために老化防止剤を加えたり、消泡剤としてシリコ

ン化合物などを添加することができる。

上記の如き原料を配合混練することによって本発明の液状重合体組成物が製造される。通常は0~200℃、好ましくは10~100℃にて1分間~20時間、好ましくは3分間~5時間攪拌混合することにより製造される。また、添加剤としてポリオール化合物、ポリアミン化合物などを用いる場合には、通常は予めポリイソシアネート化合物を除いた原料を攪拌混合したのちポリイソシアネート化合物を添加しさらに攪拌混合して製造する。このようにして得られる本発明の組成物は液状であり、適当な条件で硬化処理することにより硬化体となる。硬化処理する際の条件は特に制限はないが、通常は0~150℃、好ましくは15~120℃の温度にて0.5~75時間、好ましくは1~72時間である。

#### [発明の効果]

叙上の如くして得られる本発明の液状重合体組成物は液状の重合体であるので所望の形状に成形硬化させることができる。しかも本発明の組成物

が与える硬化体は、比較的長時間高温にさらされても物性が低下することがない。

特定の液状ポリイソプレンの水素化物を用いた本発明の液状重合体組成物は、上述のように従来の液状ポリブタジエンやその水素化物を用いた組成物に比較して耐熱老化性の改良された弾性硬化体を与えるものである。

したがって本発明の液状重合体組成物は塗料、接着剤、防水剤、電気絶縁材、シーラント、エラストマーなどの材料として有用である。

#### [実施例]

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 製造例 1

##### ① 分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの調製

1ℓのステンレス製耐圧反応容器に、イソプレン200g、濃度50重量%の過酸化水素水16gおよびn-ブチルアルコール100gを仕込み、温度120℃、最大圧力8kg/cm<sup>2</sup>G、反応時間2時間の

液状ポリイソプレンの水素化物が得られた。このものの数平均分子量は2210、水酸基含有量は0.94meq/g、ヨウ素価は1以下、粘度は383ポイズ/30℃であった。

#### 製造例 2

##### ① 分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの調製

1ℓのステンレス製耐圧反応容器にイソプレン200g、濃度50重量%の過酸化水素水50gおよびsec-ブチルアルコール300gを仕込み、温度115℃、最大圧力7kg/cm<sup>2</sup>G、反応時間2.5時間の条件で反応を行なった。反応終了後、分液ロートに反応混合物を入れ、600gの水を添加して振とうし、3時間静置した後油相を分取した。この油相から溶媒、モノマー、低沸点成分を2mmHg、100℃、2時間の条件で留去した。その結果、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレン（収率74重量%）を得た。このものは数平均分子量1380、水酸基含有量1.39meq/gであった。

##### ② 分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレ

ンで反応を行なった。反応終了後、分液ロートに反応混合物を入れ、600gの水を添加して振とうし、3時間静置した後油相を分取した。この油相から溶媒、モノマー、低沸点成分を2mmHg、100℃、2時間の条件で留去し、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレン（収率68重量%）を得た。このものの数平均分子量は2150、水酸基含有量は0.96meq/g、粘度は56ポイズ/30℃であった。

##### ② 分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物の調製

上述の如くして得た分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレン100g、ロジウム含量5重量%のロジウム-カーボン触媒10gおよび溶媒としてシクロヘキサン100gを仕込み、50kg/cm<sup>2</sup>Gの水素圧下で140℃にて4.5時間水素化反応を行なった。反応終了後、0.45μのメンブランフィルターを通して反応溶液から触媒を分離除去した後、2mmHg、110℃、2時間の条件で溶媒を留去した。その結果、分子鎖末端に水酸基を有する

##### ンの水素化物の調製

上述の如くして得た分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレン100gを用いたこと、及び水素化反応の時間を5時間としたこと以外は製造例1-②と同様にして分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物を得た。このものは、その数平均分子量が1450、水酸基含有量が1.36meq/gであった。

#### 製造例 3

分子鎖末端に水酸基を有する1,4-付加型液状ポリブタジエン（出光アーク鋼製、R-45HT、数平均分子量2800、水酸基含量0.82meq/g、粘度50ポイズ/30℃、1,4-型含有率80モル%、1,2-型含有率20モル%）100gを用いたこと以外は、製造例1-②と同様の条件で水素化反応を行なった。反応終了後、反応溶液にトルエン500mlを添加し、0.45μのメンブランフィルターを通して触媒を分離除去した。次いで2mmHg、110℃、2時間の条件で溶媒を留去した。その結果、分子鎖末端に水酸基を有する1,4-付加型液状ポリブタジ

エンの水素化物を得た。このものは、その数平均分子量が2920、水酸基含有量が0.80meq/gであり、ワックス状の固体であった。

#### 製造例4

分子鎖内部に水酸基を有する1,2-付加型液状ポリブタジエン（日本曹達精製、NISSO PBG-2000、数平均分子量2000、水酸基含量0.85meq/g、粘度1930ポイズ/30℃）100gを用いて製造例1と同様に水素化反応および後処理をして分子鎖内部に水酸基を有する1,2-付加型液状ポリブタジエンの水素化物を得た。このものは、その数平均分子量が2080、水酸基含量が0.84meq/gの高粘稠液体であった。また、このものの30℃における粘度は、B型粘度計を用いて測定することができなかった。

#### 実施例1

第1表に示した成分を表示量容器に採取し、25℃で2分間攪拌して金型に注入し、120℃で1時間プレスし硬化処理した後、70℃で15時間養生して硬化体を得た。得られた硬化体物性を第1表に示す。

第 1 表

			実 施 例				比 較 例	
			1	2	3	4	1	2
液状重合体組成物 (重量部)	分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレンの水素化物	製造例1のもの	100	—	100	100	—	—
		製造例2のもの	—	100	—	—	—	—
	分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリブタジエンの水素化物	製造例3のもの	—	—	—	—	100	—
		製造例4のもの	—	—	—	—	—	100
	ポリイソシアネート化合物	ジフェニルメタンジイソシアネート *1	14.3	—	28.6	28.6	12.2	12.8
		トリレンジイソシアネート	—	12.4	—	—	—	—
	ポリオール化合物	N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン	—	—	10.0	—	—	—
	ポリアミン化合物	3,3-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	—	—	—	6.2	—	—
硬化体物性	触媒	ジブチルスズジラウレート	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	引 張 強 度 *2 (kgf/cm <sup>2</sup> )		30	36	168	293	*4	35
	伸 び *2 (%)		250	355	320	275	*4	450
	熱老化試験後の物性変化率 *3	引 張 強 度 変 化 率 (%)	-5	-2	-8	-11	*4	*5
		伸 び 変 化 率 (%)	-7	-11	-12	-8	*4	*5

\*1 日本ポリウレタン精製、液状変性、ミリオネートMTL、NCO含量 29.0重量%

\*2 JIS K 6301に準拠

\*3 JIS K 6301に準拠、条件130℃×72時間、ギア式老化試験機使用

\*4 常温において、固形物が系内に溶解せず、3日間放置した後も硬化体を得ることができなかった。

\*5 熱老化試験中に試験片が伸びきり、物性の測定が不能であった。